

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109826

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/64

C09K 11/80

H01J 61/44

(21)Application number : 10-282311

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1998

(72)Inventor : OTSUKA REIJI  
ISHII HIROFUMI

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE OF ALKALINE EARTH ALUMINATE AND FLUORESCENT LAMP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control lapsing deterioration on changes of luminous color and on luminous efficiency during lighting a fluorescent lamp as well as to improve coloring action and the efficiency by comprising a specific composition of Ba, Sr, Eu, Mg, Mn, Al and O.

SOLUTION: A fluorescent substance is represented by a compositional formula,  $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_2Al_{10}O_{17}$ . In the formula, (x), (y) and (z), fulfill  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.03 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.04$ , respectively. This fluorescent substance is obtained by mixing each oxide of Ba, Sr, Mg, Al, Eu and Mn or mixing compounds generating readily these oxides at a high temperature so as to make a stoichiometric ratio of this compositional formula, and this mixture is charged into a heat-resistant container followed by one or more of calcining at 1200-1700°C for 2-40 hr in a reductive atmosphere. When this fluorescent substance is used as a blue luminous component of the luminous composition of a fluorescent lamp, the lamp which is less in lapsing deterioration with high coloring action and high efficiency, can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula Alkaline earth aluminate fluorescent substance characterized by what it is expressed with  $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_z$  aluminum 10O17, and is expressed with the number with which x in a formula, and y and z fill  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.03 \leq y \leq 0.3$ , and the conditions that become  $0 \leq z \leq 0.04$ , respectively.

[Claim 2] The fluorescent lamp characterized by coming to form the fluorescent substance layer of a glass tube wall using an alkaline earth aluminate fluorescent substance according to claim 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula Alkaline earth aluminate fluorescent substance characterized by what it is expressed with  $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_z$  aluminum  $10O_{17}$ , and is expressed with the number with which x in a formula, and y and z fill  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.03 \leq y \leq 0.3$ , and the conditions that become  $0 \leq z \leq 0.04$ , respectively.

[Claim 2] The fluorescent lamp characterized by coming to form the fluorescent substance layer of a glass tube wall using an alkaline earth aluminate fluorescent substance according to claim 1.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the alkaline earth aluminate fluorescent substance which activated with divalent europium (Eu<sup>2+</sup>), or \*\*\*\*\* (ed) from divalent europium (Eu<sup>2+</sup>) and divalent manganese (Mn<sup>2+</sup>), and the three-wave region luminescence mold fluorescent lamp using this fluorescent substance as a fluorescent screen of a blue luminescence component.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of the fluorescent lamp for general lighting, a three-wave region luminescence mold fluorescent lamp (only henceforth a "fluorescent lamp") is developed, and practical use is presented. The fluorescent substance used for this fluorescent lamp mixes the red and three sorts of green and blue fluorescent substances which have emission spectrum distribution of a narrow-band comparatively at a suitable rate.

[0003] As for the fluorescent substance used for this fluorescent lamp, alkaline earth chloro phosphate or the barium magnesium aluminate of divalent europium (Eu<sup>2+</sup>) activation is used [ as the oxidization yttrium of trivalent europium (Eu<sup>3+</sup>) activation, and a green fluorescent substance ] as a red fluorescent substance, respectively as a cerium (Ce) and the phosphoric acid lanthanum of terbium (Tb) activation, and a blue fluorescent substance.

[0004] This fluorescent lamp is excellent in the flux of light and both sides of color rendering properties, a general color rendering index (Ra) is 84, and the flux of light has realized 1470 lumens (lm) in floor line 20 SSEX-N/18 of for example, a straight pipe mold fluorescent lamp. Furthermore, the fluorescent lamp which realized general-color-rendering-index Ra $\geq$ 87 came to be used by adding the fluorescent substance of a bluish green color or a bluish green color, and deep red to the three above-mentioned sorts of fluorescent substances, and mixing four sorts or five sorts of fluorescent substances. Moreover, in JP,5-302082,A, the fluorescent lamp of general-color-rendering-index Ra $\geq$ 87 came to be realized by mixing of three sorts of fluorescent substances by specifying the presentation and the luminescent color of an Eu<sup>2+</sup> activation alkaline earth chloro phosphate fluorescent substance which are a blue component.

[0005] On the other hand, about the fluorescent lamp which used the Eu<sup>2+</sup> activation barium magnesium aluminate fluorescent substance as a blue component, what raised color rendering properties is put in practical use by \*\*\*\*\* (ing) Mn<sup>2+</sup> to an Eu<sup>2+</sup> activation barium magnesium aluminate fluorescent substance. Moreover, it is indicated by using for JP,56-86892,A the fluorescent substance expressed with Ba<sub>1-x-y</sub> Sr<sub>x</sub> Mg<sub>p</sub> Al<sub>q</sub> O<sub>(1+p+q)/2</sub> q:Eu<sup>2+</sup>y (here, it is 0<x $\leq$ 0.1, 0.01 $\leq$ y $\leq$ 0.4, 0.8 $\leq$ p $\leq$ 4.0, and 10 $\leq$ q $\leq$ 30) that general-color-rendering-index Ra=89 are realizable.

[0006] By the way, the fluorescent lamp which used the barium magnesium aluminate fluorescent substance of Eu<sup>2+</sup> activation as a blue component also had the problem that aging (color shift) of the luminescent color of the fluorescent lamp by degradation of a fluorescent substance was large, although the flux of light became high from the fluorescent lamp which used the Eu<sup>2+</sup> activation alkaline earth chloro phosphate fluorescent substance. The alkaline earth aluminate fluorescent substance activated as an approach of solving this problem by Eu<sup>2+</sup>, or Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> of the presentation restricted extremely Eu<sup>3+</sup> activation yttrium oxide the mixing ratio to which (it being hereafter called a "YOX red fluorescent substance") and the phosphoric acid lanthanum (henceforth an "LAP green fluorescent substance") which \*\*\*\*\* (ed) by Tb and Ce were restricted -- mixing and using it at a rate is proposed by JP,4-106187,A or JP,4-106188,A.

[0007] furthermore, to JP,3-106988,A (Ba<sub>1-x-y</sub> Sr<sub>x</sub> My) O-a(Mg<sub>1-p-q</sub> Mn<sub>p</sub> Zn<sub>q</sub>) O-bAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M expresses at least one sort of elements of Sr and the calcium here) a, bx, y, p, and q in a formula a+3 $\leq$ b $\leq$ 4a+ (3/2), a(7/3)-1  $\leq$ b $\leq$ (11/9) a+ (17/3), Using the fluorescent substance expressed with 0<x $\leq$ 0.4, 0 $\leq$ y $\leq$ 0.4, 0<x+y $\leq$ 0.4, 0.001<(ap/x)  $\leq$ 0.2, 0 $\leq$ q $\leq$ 0.3, and 0  $\leq$ p+q $\leq$ 0.3 for the same purpose as the above is proposed.

[0008] However, implementation of a high color rendering and a fluorescent lamp with few [ it is efficient and ] color shifts by degradation of the luminescent color with the passage of time is further desired rather than the fluorescent lamp using these aluminate fluorescent substances and phosphate fluorescent substances. Although the luminous

efficiency of the aluminate fluorescent substance used from the former as a blue luminescence fluorescent substance for high color-rendering-properties fluorescent lamps is also high, and it can make with the comparatively good fluorescent lamp of a general color rendering index (Ra) when this is used for a fluorescent lamp. When this is used for a fluorescent lamp by increasing the addition of Mn in the case of the aluminate fluorescent substance which contains Mn as an activator especially, it becomes [ effectiveness (flux of light when emitting the white light) ] low in that case and is not desirable to raise the general color rendering index (Ra) of a lamp, although it is possible. So, even if it is in an aluminate fluorescent substance, when this is used as a blue luminescence fluorescent substance for high color-rendering-properties fluorescent lamps, development of the aluminate fluorescent substance with which the general color rendering index (Ra) and luminous efficiency of a lamp can serve as a both more high fluorescent substance is desired.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, in the alkaline earth aluminate fluorescent substance of the conventional  $\text{Eu}^{2+}$  activation or activation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , this invention cancels the above-mentioned fault, provides a high color rendering, the efficient and small fluorescent substance of change of the luminescent color under fluorescent lamp lighting, and degradation of luminous efficiency with the passage of time, and a list with a fluorescent lamp, and presupposes like.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The result which this invention person etc. examined in the detail further about the presentation of the alkaline earth fluorescent substance used for a fluorescent lamp for solution of the above-mentioned technical problem, When the fluorescent substance of more presentation fields than the alkaline earth aluminate fluorescent substance with which the content of the strontium in the parent of an alkaline earth aluminate fluorescent substance (Sr) is used from the former is used as a blue luminescence fluorescent substance for high color-rendering-properties fluorescent lamps, Even when not \*\*\*\*\* (ing) Mn even if it lessened the amount of activation of Mn of this fluorescent substance and, it turned out that higher Ra value and luminous efficiency are shown. Namely, the specified quantity permutation of the one section of the barium (Ba) of the alkaline earth aluminate fluorescent substance of the  $\text{Eu}^{2+}$  activation containing barium (Ba) and magnesium (Mg) is carried out with strontium (Sr). Furthermore, the specified quantity permutation of the one section of magnesium (Mg) is carried out with manganese (Mn) if needed. The component (Ba+Sr+Eu):(Mg+Mn) component which constitutes a fluorescent substance : The ratio of each element of aluminum component is set to 1:1:10. About the alkaline earth aluminate fluorescent substance which activated this by  $\text{Eu}^{2+}$  or \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  By finding out presenting efficient luminescence and small blue luminescence of degradation with the passage of time, and using the mixed fluorescent substance which it comes to mix by the predetermined ratio to which this was restricted with the YOX red luminescence fluorescent substance and the LAP green luminescence fluorescent substance as a fluorescent screen This invention equipped with the header and the following configuration for the above-mentioned technical problem being solved was completed.

[0011] (1) General formula Alkaline earth aluminate fluorescent substance characterized by what it is expressed with  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y\text{Mg}_{1-z}\text{Mn}_z$  aluminum 10O17, and is expressed with the number with which x in a formula, and y and z fill  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.03 \leq y \leq 0.3$ , and the conditions that become  $0 \leq z \leq 0.04$ , respectively.

(2) General formula Alkaline earth aluminate fluorescent substance characterized by what it is expressed with  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y\text{Mg}_{1-z}\text{Mn}_z$  aluminum 10O17, and is expressed with the number with which x in a formula, and y and z fill  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.075 \leq y \leq 0.225$ , and the conditions that become  $0 \leq z \leq 0.0225$ , respectively.

[0012] (3) Above (1) Or (2) Fluorescent lamp characterized by using the alkaline earth aluminate fluorescent substance of a publication as a fluorescent substance layer of a glass tube wall.

(4) The above characterized by using the mixed fluorescent substance which contains the mixing ratio of an alkaline earth aluminate fluorescent substance, a YOX red luminescence fluorescent substance, and an LAP green luminescence fluorescent substance in 1:0.5-2.5:0.3-3.0 as said fluorescent substance layer (3) Fluorescent lamp of a publication.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The alkaline earth aluminate fluorescent substance of this invention To stoichiometric each oxide or the compound which generates these oxides easily at an elevated temperature of Ba, Sr, Mg, aluminum, Eu, and Mn Empirical formula  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y\text{Mg}_{1-z}\text{Mn}_z$  aluminum 10O17 It mixes at a rate which becomes (however, x in a formula, and y and z are the numbers which fulfill  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.03 \leq y \leq 0.3$ , and the conditions that become  $0 \leq z \leq 0.04$ , respectively). By filling up a heat-resistant container and calcinating once or more over 2 - 40 hours at the temperature of 1200-1700 degrees C in a reducing atmosphere, the alkaline earth aluminate fluorescent substance of this invention activated by  $\text{Eu}^{2+}$ , or  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  is obtained.

[0014] In the alkaline earth aluminate fluorescent substance ( $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y\text{Mg}_{1-z}\text{Mn}_z$  aluminum 10O17) \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  activation or  $\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  of this invention For the purpose achievement of this invention, the amount range of the amount of permutations of Sr which permutes a part of Ba (x), the concentration (y) of Eu, and the concentration (z) of Mn Although it is desirable that it is in  $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.03 \leq y \leq 0.3$ , and  $0 \leq z \leq 0.04$ , respectively

When this x, and y and z are in  $0.4 < x \leq 0.6$ ,  $0.075 \leq y \leq 0.225$ , and  $0 \leq z < 0.025$ , respectively, since fewer fluorescent substances of change of the luminescent color in the luminescence brightness list of the fluorescent substance obtained especially with time are obtained, it is desirable. In addition, since the concentration (y) of Eu in a fluorescent substance has the inclination for degradation by the heat in the baking process at the time of fluorescent lamp manufacture to become large when this increases, as for the concentration (y value) of Eu, carrying out to 0.3 or less is desirable [ concentration ].

[0015] When these fluorescent substances are used as a blue luminescence component fluorescent substance of the luminescence constituent of a fluorescent lamp, it becomes possible to offer a high color rendering and an efficient fluorescent lamp with little degradation with the passage of time from the case where  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  which are used as a blue luminescence fluorescent substance of the conventional fluorescent lamp use an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance.

[0016] Drawing 1 is what illustrates the emission spectrum when exciting the  $\text{Eu}^{2+}$  activation alkaline earth aluminate fluorescent substance of this invention, and the conventional  $\text{Eu}^{2+}$  activation alkaline earth aluminate fluorescent substance by 253.7nm ultraviolet rays, respectively. The curves a and b of drawing 1 R> 1 are one example of the fluorescent substance of this invention, respectively. As an  $\text{Eu}^{2+}$  activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance ( $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) and a blue luminescence fluorescent substance of the conventional fluorescent lamp The  $\text{Eu}^{2+}$  activation barium magnesium aluminate fluorescent substance ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) currently used is shown.

[0017] the peak location of luminescence which originates in  $\text{Eu}^{2+}$  compared with (the curve a of drawing 1), and the conventional barium magnesium aluminate fluorescent substance (the curve b of drawing 1) by permuting some barium of the conventional barium magnesium aluminate fluorescent substance with strontium so that the comparison of the curves a and b of drawing 1 may show -- a long wave -- while moving to a merit side, the luminescence reinforcement of 460-600nm becomes large.

[0018] Moreover, Curve a and Curve b of drawing 2 are the different  $\text{Eu}^{2+}$  activation alkaline earth aluminate fluorescent substance of this invention, respectively. Are used as the barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance ( $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.988}\text{Mn}_{0.012}\text{aluminum}_{10}\text{O}_{17}$ ) which \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , and a blue luminescence fluorescent substance of the conventional fluorescent lamp. The emission spectrum when exciting the barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance ( $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.998}\text{Mn}_{0.012}\text{aluminum}_{10}\text{O}_{17}$ ) which \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  by 253.7nm ultraviolet rays, respectively It illustrates.

[0019] So that the comparison of the curves a and b of drawing 2 may show Conventional  $\text{Eu}^{2+}$  The barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance (the curve a of drawing 2) which \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  of this invention compared with the barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance (the curve b of drawing 2) which \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Mn}^{2+}$  and the amount of the permutation by Sr While the peak location of luminescence which originates in  $\text{Eu}^{2+}$  by making [ many ] it moves to a long wavelength side Although the location of the luminescence peak resulting from  $\text{Mn}^{2+}$  does not change, since the luminescence reinforcement of 460-600nm becomes large, the relative intensity to the peak of luminescence resulting from  $\text{Eu}^{2+}$  becomes high.

[0020] Thus, the peak location of luminescence resulting from  $\text{Eu}^{2+}$  moves the alkaline earth aluminate fluorescent substance of this invention to a long wavelength side, and the luminescence reinforcement of further 460-600nm becomes large. This  $\text{Eu}^{2+}$  of this invention, and  $\text{Mn}^{2+}$  an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance The amount of permutations to Mn of Mg  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  which are used as a blue luminescence fluorescent substance of the conventional fluorescent lamp from an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance at least Or even if this amount of permutations is 0, the thing including the luminescence peak which originates in 515nm  $\text{Mn}^{2+}$  in the emission spectrum when exciting by 253.7nm ultraviolet rays for which relative intensity of 460-600nm luminescence can be made equivalent is meant.

[0021] Although the property improvement of the alkaline earth aluminate fluorescent substance \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  or  $\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  of this invention being high brightness, controlling decline in the luminous efficiency by heat [ the conventional alkaline earth aluminate fluorescent substance / especially ], and reducing fluctuation of the luminescent color with time is made By carrying out the section permutation of a part of Ba in fluorescent substance host crystal by Sr, since the location of the oxygen in the Ba-O layer under crystal was stable, the reason is considered.

[0022] On the other hand, the fluorescent lamp of this invention uses as a blue luminescence fluorescent substance the alkaline earth aluminate fluorescent substance \*\*\*\*\* (ed) by  $\text{Eu}^{2+}$  activation or above-mentioned  $\text{Eu}^{2+}$ , and above-mentioned  $\text{Mn}^{2+}$  of this invention. To this, for example, the europium activation yttrium oxide fluorescent substance shown by  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  (however, x is a number which fulfills the conditions of  $0.02 \leq x \leq 0.1$ ) of red luminescence (henceforth a "YOX fluorescent substance"),  $\text{La}_{1-y-z}\text{Ce}_y\text{Tb}_z\text{PO}_4$  (however) of green luminescence the number with which y and z fill the conditions of  $0.1 \leq y \leq 0.6$  and  $0.1 \leq z \leq 0.3$ , respectively -- it is -- the cerium and terbium which are shown with a binder the mixed fluorescent substance which mixed the activation phosphoric acid lanthanum

fluorescent substance (henceforth an "LAP fluorescent substance") by the predetermined quantitative ratio After mixing, considering as a fluorescent substance slurry and applying this to the wall of a glass tube, a high color rendering and a fluorescent lamp with little degradation can be offered efficient by manufacturing a fluorescent lamp by the approach generally learned. Although the mixed weight ratio of the blue luminescence fluorescent substance (aluminate fluorescent substance) and red luminescence fluorescent substance (YOX) in the fluorescent lamp of this invention, and a green luminescence fluorescent substance (LAP) changes with color temperatures of a request of the obtained fluorescent lamp When light is made to emit, in order to present luminescence of the range which can be called white A color temperature assumes about 4000-8000K to raise especially whenever [ color rendering ]. blue -- fluorescent substance:red fluorescent substance: -- each mixed weight ratio of a green fluorescent substance that what is necessary is just to be in the range of 1:0.5-2.5:0.3-3.0 It is desirable to consider as the range of 1:0.7-2.0:0.3-3.0 which was able to balance the amount of mixing of 3 color fluorescent substance.

[0023] in addition -- although the alkaline earth fluorescent substance of this invention permutes a part of Ba by Sr -- the amount of permutations of Sr at that time -- (-- in case a fluorescent lamp is manufactured using this fluorescent substance by making x) into increase and the permutation range of  $0.4 \leq x \leq 0.6$ , it also has the effectiveness that degradation by the heat in a baking process becomes small, and it becomes possible to offer an efficient fluorescent lamp.

[0024]

[Example]

(Example 1)

BaCO<sub>3</sub> 0.4 mol SrCO<sub>3</sub> 0.5 mol Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05 mol 3MgCO(s)<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>(OH) 0.245 mol MnO<sub>2</sub> 0.02 mol gamma type-aluminum 2O<sub>3</sub> 5.0 mol The AlF<sub>3</sub> 0.010 (flux) mol above-mentioned raw material was fully mixed, crucible was filled up, and the lump of a graphite was further picked up on the raw material, and it calcinated over 24 hours including rising-and-falling-temperature time amount at 1450 degrees C of maximum temperatures, having covered and carrying out aeration of the mixed gas of nitrogen and a small amount of hydrogen. Subsequently, distribution, washing, desiccation, and processing of screen analysis were performed for baking powder, and Eu<sup>2+</sup> of an example 1 and Mn<sup>2+</sup> obtained the barium strontium magnesium aluminate blue luminescence fluorescent substance (Ba<sub>0.4</sub> Sr<sub>0.5</sub> Eu<sub>0.1</sub> Mg<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>aluminum 10O<sub>17</sub>) of activation.

[0025] Thus, a luminescence wavelength peak is 460nm and, as for the luminescent color when exciting the blue luminescence fluorescent substance of the acquired example 1 by 253.7nm ultraviolet rays, the luminescent chromaticity point showed blue luminescence of  $x = 0.143$  and  $y = 0.187$ . When it excited by 253.7nm ultraviolet rays after heat-treating this blue fluorescent substance for 15 minutes at 650 degrees C of maximum temperatures in the air ambient atmosphere and cooling to a room temperature after that, the ratio (brightness maintenance factor at the time of heat treatment) of the luminous efficiency after heat treatment to before heat treatment is 98.8%, and was understood that the heat-resistant hysteresis nature to baking processing is very good.

[0026] Next, apply this blue fluorescent substance to a glass bulb inside, and the fluorescent lamp (floor line20S) of blue monochrome luminescence is manufactured. After turning this on for 1000 hours, a fluorescent substance is removed from the tube wall of a lamp. The luminescent color (X', Y') when exciting by 253.7nm ultraviolet rays is  $x' = 0.145$  and  $y' = 0.190$ . The difference (difference of the luminescent chromaticity by use) of the luminescent chromaticity point of a fluorescent substance before and after using this fluorescent substance as a fluorescent screen of a lamp was a value with the very small chromaticity difference of  $\Delta x = 0.002$ ,  $\Delta y = 0.003$ , and the fluorescent substance before and behind use.

[0027]

(Example 1 of a comparison)

BaCO<sub>3</sub> 0.6 mol SrCO<sub>3</sub> 0.3 mol Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05 mol 3MgCO(s)<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>(OH) 0.245 mol MnO<sub>2</sub> 0.02 mol gamma type-aluminum 2O<sub>3</sub> 5.0 mol It is made to be the same as that of the blue luminescence fluorescent substance of an example 1 except having used the above-mentioned raw material as an AlF<sub>3</sub> 0.010 (flux) mol fluorescent substance raw material. Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> of the example 1 of a comparison obtained the activation barium strontium magnesium aluminate blue luminescence fluorescent substance (Ba<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.1</sub> Mg<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>aluminum 10O<sub>17</sub>).

[0028] Thus, a luminescence wavelength peak is 450nm and, as for the luminescent color when exciting the blue luminescence fluorescent substance of the acquired example 1 of a comparison by 253.7nm ultraviolet rays, the luminescent chromaticity point showed blue luminescence of  $x = 0.144$  and  $y = 0.153$ . When asked for the ratio (brightness maintenance factor at the time of heat treatment) of the luminous efficiency after heat treatment to before heat treatment when heat-treating this fluorescent substance like an example 1, it was 85.5% and the heat-resistant hysteresis nature to baking processing was bad.

[0029] The fluorescent lamp (floor line20S) of blue monochrome luminescence is manufactured like an example 1 further again using this blue fluorescent substance. After switching on the light like an example 1 for 1000 hours, a fluorescent substance is removed from the tube wall of a lamp. The luminescent color (X', Y') when exciting by

253.7nm ultraviolet rays was  $x'=0.145$  and  $y'=0.155$ , and the differences ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) of the luminescent chromaticity point of a fluorescent substance before and after using this fluorescent substance as a lamp were  $\Delta x=0.001$  and  $\Delta y=0.002$ .

[0030] To Table 1 and 2, the fluorescent substance presentation of the blue luminescence fluorescent substance of an example 1 and the example 1 of a comparison, and the luminescent color (an emission peak wavelength and a luminescent chromaticity point \*\* color (x y) --) of said fluorescent substance The ratio of the luminous efficiency after heat treatment to before heat treatment (brightness maintenance factor at the time of heat treatment), After carrying out lighting use of the fluorescent lamp using this fluorescent substance as a fluorescent screen of a lamp for 1000 hours, Luminescent chromaticity point [ of a fluorescent substance ] \*\* (x', y') which exfoliated and collected fluorescent screens and the difference of the luminescent chromaticity of a fluorescent substance before and after using it as a fluorescent screen of a lamp ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ), i.e., the difference of the luminescent chromaticity by use, (\*\*-\*\*) were shown, respectively.

[0031] (Examples 2-28)  $\text{Eu}^{2+}$  of examples 2-28 and  $\text{Mn}^{2+}$  manufactured the barium strontium magnesium aluminate blue luminescence fluorescent substance of activation like the blue luminescence fluorescent substance of an example 1 except having mixed so that it might become each presentation which showed each fluorescent substance raw material of an example 1 in Table 1 and 2. Thus, the luminescent color {emission peak wavelength when exciting the presentations of each obtained blue luminescence fluorescent substance of examples 2-28, and these fluorescent substances by 253.7nm ultraviolet rays, The time of heat-treating luminescent chromaticity point \*\* (x y)} and these fluorescent substances like an example 1, The ratio of the luminous efficiency after heat treatment to before heat treatment (brightness maintenance factor at the time of heat treatment), The fluorescent lamp (floor line20S) of blue monochrome luminescence is manufactured like an example 1 using each of these blue fluorescent substances, respectively. After switching on the light like an example 1 for 1000 hours, a fluorescent substance is removed from the tube wall of a lamp. luminescent chromaticity [ of the fluorescent substance when exciting by 253.7nm ultraviolet rays ] \*\* {the luminescent chromaticity point after use (X', Y')}, and the difference ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) of the luminescent chromaticity of the fluorescent substance by use -- that is, (\*\*-\*\*), it was shown in Table 1 and 2, respectively.

[0032]

[Table 1]

No.	青 色 螢 光 体					熱処理時の輝度維持率 (%)	使用後の発光色度 (②)		使用による発光色度の差 (②-①)	
	螢 光 体 組 成	発 光 色		x'	y'		Δ x	Δ y		
		ピーク波長 (nm)	発光色度点(①)							
			x	y						
実施例 1	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143	0.187	98.8	0.145	0.190	0.002	0.003	
実施例 2	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.017</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.176	96.1	0.147	0.179	0.002	0.003	
実施例 3	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.012</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.161	95.8	0.146	0.163	0.001	0.002	
実施例 4	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.009</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.144	0.145	95.5	0.145	0.147	0.001	0.002	
実施例 5	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.997</sub> Mn <sub>0.003</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146	0.124	97.0	0.147	0.126	0.001	0.002	
実施例 6	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.114	92.9	0.146	0.116	0.001	0.002	
実施例 7	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.216	98.6	0.146	0.219	0.001	0.003	
実施例 8	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.200	98.9	0.146	0.204	0.001	0.004	
実施例 9	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143	0.186	98.9	0.145	0.189	0.002	0.003	
実施例 10	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.985</sub> Mn <sub>0.017</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146	0.171	98.4	0.147	0.174	0.001	0.003	
実施例 11	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.988</sub> Mn <sub>0.012</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.144	0.153	97.8	0.145	0.156	0.001	0.003	
実施例 12	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.992</sub> Mn <sub>0.008</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143	0.138	99.0	0.145	0.141	0.002	0.003	
実施例 13	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.997</sub> Mn <sub>0.003</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143	0.118	96.9	0.144	0.121	0.001	0.003	
実施例 14	Ba <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.104	95.5	0.146	0.106	0.001	0.002	
実施例 15	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.144	0.202	97.9	0.146	0.206	0.002	0.004	

[0033]

[Table 2]



No.	青 色 螢 光 体 組 成	発 光 色		熱処理時の輝度維持率 (%)	使用後の発光色度 (②)		使用による発光色度の差 (②-①)		
		ピーク波長 (nm)	発光色度点(①)		x'	y'	Δx	Δy	
			x						y
実施例16	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.144	0.179	99.1	0.146	0.183	0.002	0.004
実施例17	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.983</sub> Mn <sub>0.017</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.144	0.165	98.5	0.145	0.168	0.001	0.003
実施例18	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.988</sub> Mn <sub>0.012</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.145	0.149	97.9	0.147	0.152	0.002	0.003
実施例19	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.992</sub> Mn <sub>0.008</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.145	0.134	97.2	0.146	0.136	0.001	0.002
実施例20	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.997</sub> Mn <sub>0.003</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.146	0.11	98.4	0.148	0.113	0.002	0.003
実施例21	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145	0.102	96.9	0.147	0.104	0.002	0.002
比較例22	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.147	0.214	97.5	0.148	0.216	0.001	0.002
実施例23	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.147	0.203	98.2	0.148	0.205	0.001	0.002
実施例24	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.983</sub> Mn <sub>0.017</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	450	0.147	0.187	97.9	0.148	0.189	0.001	0.002
実施例25	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.988</sub> Mn <sub>0.012</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.148	0.172	97.8	0.149	0.174	0.001	0.002
実施例26	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.992</sub> Mn <sub>0.008</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.147	0.156	97.2	0.148	0.158	0.001	0.002
実施例27	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.997</sub> Mn <sub>0.003</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146	0.137	97.6	0.147	0.139	0.001	0.002
実施例28	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146	0.128	97.1	0.147	0.13	0.001	0.002
比較例1	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	450	0.144	0.153	85.5	0.145	0.155	0.001	0.002

[0034] The barium strontium magnesium aluminate blue luminescence fluorescent substance (Ba<sub>0.4</sub> Sr<sub>0.5</sub> Eu<sub>0.1</sub> Mg<sub>0.98</sub> Mn<sub>0.02</sub> aluminum 10O<sub>17</sub>) of activation of Eu<sup>2+</sup> of an example 1, and Mn<sup>2+</sup> 30.6 % of the weight, (Example 29) an empirical formula -- Y<sub>1.92</sub> E<sub>0.08</sub> O<sub>3</sub> it is -- a YOX red luminescence fluorescent substance 37.2% of the weight an empirical formula -- La<sub>0.55</sub> Ce<sub>0.30</sub> Tb<sub>0.15</sub> PO<sub>4</sub> it is -- 32.2 % of the weight for an LAP green luminescence fluorescent substance It fully mixed with the lacquer of a nitrocellulose to butyl acetate, and the fluorescent substance slurry was produced, and after applying to the glass tube and drying, the three-wave fluorescent lamp (floor line20S) which is color temperature 5000K of an example 29 was manufactured by the usual approach. Thus, the initial property of the obtained fluorescent lamp was 99.5 in the relative value when setting the lamp light bundle of the fluorescent lamp of the following example 2 of a comparison to 100, and the average color-rendering-properties characteristic Ra was 90.1 (Table 3).

[0035] (Example 2 of a comparison) For a comparison Replace with the blue fluorescent substance of the above-mentioned example 1 as a blue fluorescent substance, and Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> of the example 1 of a comparison use an activation barium strontium magnesium aluminate blue luminescence fluorescent substance (Ba<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.3</sub> Eu<sub>0.1</sub> Mg<sub>0.98</sub> Mn<sub>0.02</sub> aluminum 10O<sub>17</sub>). The three-wave fluorescent lamp (floor line20S) of the example 2 of a comparison as well as the three-wave fluorescent lamp of the above-mentioned example 29 was manufactured except having considered the mixed weight ratio of each color fluorescent substance as the passage of Table 3. The relative value of the flux of light and the average color-rendering-properties characteristic Ra immediately after lighting of the three-wave fluorescent lamp of these examples 29 and the example 2 of a comparison were shown in Table 3.

[0036] (Examples 30-56) The three-wave fluorescent lamp of examples 30-56 as well as the fluorescent lamp of an example 29 was manufactured except having used the mixed fluorescent substance which mixed each blue luminescence fluorescent substance of examples 2-28, the LAP green luminescence fluorescent substance used in the example 29, and the YOX red luminescence fluorescent substance again by the mixed weight ratio shown in Table 2, respectively. The relative value of the flux of light immediately after lighting of each obtained fluorescent lamp and the average color-rendering-properties characteristic Ra were measured, and it was shown in Table 3.

[0037]

[Table 3]

実施例 (比較例)	各色蛍光体とその混合比 (重量%)			光 束 (相対値)	平均演色 価数 (R <sub>a</sub> )
	実施例1の 青色蛍光体	Y O X 赤色蛍光体	L A P 緑色蛍光体		
実施例29	30.6	37.2	32.2	99.5	90.1
実施例30	29.3	36.9	33.8	100.4	90.4
実施例31	28.3	36.1	35.6	100.7	90.4
実施例32	27.3	35.2	37.5	101.0	89.9
実施例33	26.1	34.2	39.7	101.3	89.2
実施例34	26.0	33.5	40.5	101.0	88.7
実施例35	32.4	39.4	28.2	99.1	89.5
実施例36	31.1	37.8	31.1	100.0	89.6
実施例37	30.1	37.0	32.9	100.3	89.9
実施例38	28.9	36.1	35.0	100.9	89.9
実施例39	28.0	35.1	36.9	100.9	89.5
実施例40	26.9	34.4	38.7	101.4	89.2
実施例41	25.6	33.5	40.9	101.9	88.3
実施例42	24.7	32.9	42.4	102.0	87.6
実施例43	31.4	38.5	30.1	99.4	89.8
実施例44	30.0	36.9	33.1	99.8	89.7
実施例45	28.8	36.2	35.0	100.4	89.7
実施例46	27.9	35.3	36.8	100.6	89.4
実施例47	26.7	34.6	38.7	101.3	88.9
実施例48	25.7	33.4	40.9	101.2	87.8
実施例49	25.1	33.0	41.9	101.5	87.3
実施例50	32.6	39.0	28.4	99.0	89.7
実施例51	31.4	38.4	30.2	99.6	90.2
実施例52	30.4	37.4	32.2	100.0	90.6
実施例53	29.3	36.6	34.1	100.3	90.9
実施例54	28.0	35.8	36.2	100.9	90.7
実施例55	26.8	34.8	38.4	101.4	90.2
実施例56	26.4	34.3	39.3	101.3	89.8
比較例 2	26.6	35.6	37.8	100.0	88.6

[0038] As compared with the fluorescent lamp of the example 2 of a comparison which used the blue fluorescent substance of the same europium concentration, the fluorescent lamp (examples 29-56) of the flux of light of this invention was almost the same, its average color-rendering-properties characteristic (Ra) was improving, color rendering properties have been improved more, or the average color-rendering-properties characteristic (Ra) was almost equivalent, the flux of light was improving, and luminous efficiency has been improved so that clearly from Table 3. Especially, as compared with the fluorescent lamp of the example 2 of a comparison, the flux of light and the average color-rendering-properties characteristic of both the fluorescent lamps of examples 30-34, examples 36-40, examples 45-47, and examples 52-56 were improving, and both color rendering properties and luminous efficiency have been improved.

[0039] Moreover, although not illustrated in front Naka, it was checked that degradation with the passage of time according [ the fluorescent lamp of examples 29-56 ] to continuation lighting compared with the example 2 of a comparison is also improved. Also in these, the degree of an improvement of degradation with the passage of time under fluorescent lamp lighting of examples 29-33, examples 36-41, examples 44-48, and examples 51-55 was size [ especially / the fluorescent lamp of the example 2 of a comparison and an example 34, an example 35, an example 42, an example 43, an example 49, an example 50, and an example 56 ].

[0040] Further Each blue luminescence fluorescent substance of examples 1-28 and the example 1 of a comparison, (Examples 57-84, example 3 of a comparison) It is made to be the same as that of the fluorescent lamp of an example 29 except using for a YOX red luminescence fluorescent substance list the mixed fluorescent substance which comes to mix an LAP green luminescence fluorescent substance by the weight ratio indicated to Table 4, respectively as a fluorescent screen. The three-wave fluorescent lamp of color temperature 6500K of examples 57-84 and the example 3 of a comparison (floor line20S) was manufactured. Thus, about the obtained fluorescent lamp, the result of having measured the initial flux of light (relative value) and the average color rendering characteristic (Ra) immediately after lighting was shown in Table 4.

[0041]

[Table 4]

実施例 (比較例)	使用した蛍光体種とその混合比 (重量%)						光 束 (相対値)	平均演色 指数(Ra)
	青色蛍光体	赤色蛍光体	緑色蛍光体					
実施例57	実施例 1	41.4	Y O X	32.6	L A P	26.0	99.3	90.2
実施例58	" 2	39.8	"	32.1	"	28.1	100.5	91.0
実施例59	" 3	38.4	"	31.0	"	30.6	101.0	91.8
実施例60	" 4	37.1	"	29.7	"	33.2	101.4	92.2
実施例61	" 5	35.5	"	28.3	"	36.2	101.8	91.5
実施例62	" 6	35.2	"	37.5	"	37.3	101.4	90.9
実施例63	" 7	43.7	"	35.6	"	20.7	98.8	86.5
実施例64	" 8	42.0	"	33.5	"	24.5	100.0	88.8
実施例65	" 9	40.7	"	32.4	"	26.9	100.3	90.1
実施例66	" 10	39.1	"	31.2	"	29.7	101.2	90.9
実施例67	" 11	37.9	"	29.7	"	32.4	101.2	91.5
実施例68	" 12	36.5	"	28.7	"	34.8	101.8	91.4
実施例69	" 13	34.8	"	27.6	"	37.6	102.5	90.5
実施例70	" 14	33.6	"	26.7	"	39.7	102.7	89.4
実施例71	" 15	42.4	"	34.4	"	23.2	99.2	88.1
実施例72	" 16	40.5	"	32.2	"	27.3	100.0	90.2
実施例73	" 17	39.1	"	31.2	"	29.7	100.6	90.9
実施例74	" 18	37.9	"	29.9	"	32.2	100.8	91.5
実施例75	" 19	36.3	"	29.0	"	34.7	101.7	91.2
実施例76	" 20	34.9	"	27.2	"	37.9	101.7	89.9
実施例77	" 21	34.2	"	26.7	"	39.1	102.1	89.1
実施例78	" 22	44.0	"	35.0	"	21.0	98.7	87.4
実施例79	" 23	42.5	"	34.2	"	23.3	99.6	88.9
実施例80	" 24	41.1	"	32.8	"	26.1	100.0	90.6
実施例81	" 25	39.7	"	31.7	"	28.6	100.5	91.8
実施例82	" 26	38.0	"	30.6	"	31.4	101.2	92.5
実施例83	" 27	36.4	"	29.3	"	34.3	101.9	92.6
実施例84	" 28	35.9	"	28.5	"	35.6	101.8	92.1
比較例 2	比較例 1	36.2	"	30.2	"	33.6	100.0	89.9

[0042] As compared with the fluorescent lamp of the example 3 of a comparison which used the blue fluorescent substance of the europium concentration with the same fluorescent lamp (examples 57-84) of this invention, the flux of light was almost the same, and the average color-rendering-properties characteristic (Ra) was improving, color rendering properties have been improved more, or the average color-rendering-properties characteristic (Ra) was almost equivalent, the flux of light was improving, and luminous efficiency has been improved so that clearly from Table 4. Especially, as compared with the fluorescent lamp of the example 3 of a comparison, the flux of light and the average color-rendering-properties characteristic Ra of both the fluorescent lamps of examples 58-62, examples 65-69, examples 72-76, and examples 80-84 improved, and both color rendering properties and luminous efficiency have been improved.

[0043] (An example 85, example 4 of a comparison) The blue fluorescent substance (Ba0.3 Sr0.5 Eu0.2Mg0.98Mn0.02aluminum 10O17) of an example 85 and the blue fluorescent substance (Ba0.7 Sr0.1 Eu0.2 Mg0.986 Mn0.014 aluminum 10O17) of the example 4 of a comparison were manufactured like the example 1. Thus, presentation [ of the blue fluorescent substance of the acquired example 85 and the example 4 of a comparison ], emission-peak-wavelength, and luminescent chromaticity \*\* (x y) was shown in Table 5.

[0044] Next, the blue fluorescent substance of an example 85 and the blue fluorescent substance (said fluorescent substance presentation, the emission peak wavelength, and the luminescent chromaticity point were shown in Table 5) of the example 4 of a comparison were mixed with the YOX red fluorescent substance and the LAP green fluorescent substance at a mixed rate shown in Table 6, the mixed fluorescent substance was prepared, and the three-wave region luminescence form fluorescent lamp of color temperature 5000K and floor line20S was produced about the fluorescent substance of an example 85 and the example 4 of a comparison like the example 29. About each obtained fluorescent lamp, the initial flux of light (relative value) and the average color rendering characteristic (Ra) of the mixed rate (% of the weight) of each color fluorescent substance used as a fluorescent screen and the obtained fluorescent lamp were measured, and the result was shown in Table 6.

[0045]

[Table 5]

No.	青 色 発 光 螢 光 体			
	螢 光 体 組 成	ピーク 波長 (nm)	発光色度点	
			x	y
実施例 57	Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Eu <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.98</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.142	0.222
比較例 3	Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Eu <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.98</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.142	0.169

[0046]

[Table 6]

No.	螢 光 ラ ン プ				初期光束 (相対値)	平均演色 係数 (Ra)
	螢光体種と混合比 (重量%)					
	青色螢光体	赤色螢光体	緑色螢光体			
実施例 57	実施例 57 螢光体 32.2	Y O X 39.4	L A P 28.4	100.3	92.1	
比較例 3	比較例 4 螢光体 28.0	Y O X 35.9	L A P 36.1	100.0	89.1	

[0047] As compared with the fluorescent lamp of the example 4 of a comparison which used the blue fluorescent substance of the europium concentration with the same fluorescent lamp of this invention of an example 85, the average color-rendering-properties characteristic (Ra) of the flux of light was improving highly, and both color rendering properties and luminous efficiency have been improved more so that clearly from Table 6.

[0048]

[Effect of the Invention] The peak location of luminescence which originates in europium in the emission spectrum when exciting conventional Eu and conventional Mn by 253.7nm ultraviolet rays by adopting the above-mentioned configuration compared with the alkaline earth aluminate fluorescent substance of a with moves this invention to a long wavelength side. When the luminescence reinforcement of further 460-600nm becomes large and used it as a fluorescent substance of the blue luminescence component of a three-wave fluorescent lamp especially, the high color rendering and the efficient three-wave region luminescence form fluorescent lamp with little change of the luminescent color under lamp lighting and degradation with the passage of time could be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-109826

(P2000-109826A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1
11/80	CPM	11/80	CPM 5 C 0 4 3
H 0 1 J 61/44		H 0 1 J 61/44	N

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-282311

(22) 出願日 平成10年10月5日 (1998. 10. 5)

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

神奈川県小田原市成田1060番地

(72) 発明者 大塚 礼治

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(72) 発明者 石井 浩文

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外 2 名)

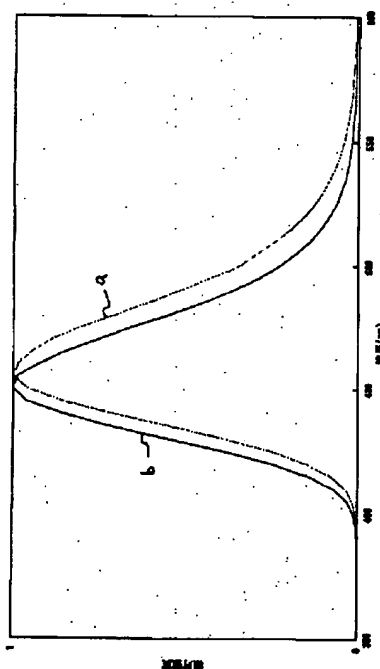
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体及び蛍光ランプ

(57) 【要約】

【課題】 高演色、高効率でかつ蛍光ランプ点灯中の発光色の変化、及び発光効率の経時劣化の小さい蛍光体、並びに蛍光ランプを提供するしようとするものである。

【解決手段】 一般式  $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_zAl_{10}O_{17}$  で表され、式中の  $x$ 、 $y$  及び  $z$  がそれぞれ  $0.4 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$  及び  $0 \leq z \leq 0.04$  なる条件を満たす数で表されることを特徴とするアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、及び該蛍光体を用いた蛍光ランプである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_zAl_{10}O_{17}$  で表され、式中の  $x$ 、 $y$  及び  $z$  がそれぞれ  $0.4 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$  及び  $0 \leq z \leq 0.04$  なる条件を満たす数で表されることを特徴とするアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

【請求項2】 請求項1記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を用いてガラス管内壁の蛍光体層を形成してなることを特徴とする蛍光ランプ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2価のユーロピウム ( $Eu^{2+}$ ) で付活するか、2価のユーロピウム ( $Eu^{2+}$ ) と2価のマンガン ( $Mn^{2+}$ ) とで共付活したアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、及びこの蛍光体を青色発光成分の蛍光膜として用いた3波長域発光型蛍光ランプに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、一般照明用蛍光ランプの分野で、3波長域発光型蛍光ランプ（以下、単に、「蛍光ランプ」という）が開発されて実用に供されている。この蛍光ランプに使用される蛍光体は、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する赤色、緑色、青色の3種の蛍光体を適当な割合で混合したものである。

【0003】この蛍光ランプに使用される蛍光体は、赤色蛍光体として3価のユーロピウム ( $Eu^{3+}$ ) 付活の酸化イットリウム、緑色蛍光体としてセリウム (Ce) 及びテルビウム (Tb) 付活の燐酸ランタン、青色蛍光体としてアルカリ土類クロロ燐酸塩又は2価のユーロピウム ( $Eu^{2+}$ ) 付活のバリウムマグネシウムアルミン酸塩がそれぞれ使用されている。

【0004】この蛍光ランプは、光束、演色性の両面で優れており、平均演色評価数 (Ra) が84で、光束は例えば、直管型蛍光ランプの、FL20SSEX-N/18では1470ルーメン (lm) を実現している。さらに、上記3種の蛍光体に、青緑色、あるいは青緑色と深赤色の蛍光体を加え、4種あるいは5種の蛍光体を混合することにより、平均演色評価数  $Ra \geq 87$  を実現した蛍光ランプが実用されるようになった。また、特開平5-302082号公報では、青色成分である  $Eu^{2+}$  付活アルカリ土類クロロ燐酸塩蛍光体の組成及び発光色を特定することにより、3種のみの蛍光体の混合によっても平均演色評価数  $Ra \geq 87$  の蛍光ランプが実現されるようになった。

【0005】一方、青色成分として  $Eu^{2+}$  付活バリウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体を使用した蛍光ランプに関しては、 $Eu^{2+}$  付活バリウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体に  $Mn^{2+}$  を共付活することによって演色性を向上させたものが実用化されている。また、特開昭56-86892号公報には、 $Ba_{1-x-y}Sr_xMg_y$

$Al_qO_{(1+p+q)/2q}:Eu^{2+}_y$ （ここで、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.8 \leq p \leq 4.0$ 、 $1.0 \leq q \leq 3.0$ ）で表される蛍光体を用いることにより、平均演色評価数  $Ra = 89$  を実現できると記載されている。

【0006】ところで、青色成分として  $Eu^{2+}$  付活のバリウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体を使用した蛍光ランプは、 $Eu^{2+}$  付活アルカリ土類クロロ燐酸塩蛍光体を用いた蛍光ランプより光束が高くなるが、蛍光体の劣化による蛍光ランプの発光色の経時変化（カラーシフト）が大きという問題もあった。この問題を解決する方法として、極めて限られた組成の  $Eu^{2+}$ 、又は  $Eu^{2+}$  と  $Mn^{2+}$  とで付活したアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を  $Eu^{3+}$  付活酸化イットリウム（以下、「YOX赤色蛍光体」という）、及び Tb と Ce で共付活した燐酸ランタン（以下、「LAP緑色蛍光体」という）を限られた混合比率で混合して使用することが、特開平4-106187号公報や特開平4-106188号公報で提案されている。

【0007】さらに、特開平3-106988号公報には、 $(Ba_{1-x-y}Sr_xM_y)O \cdot a(Mg_{1-p-q}Mn_pZn_q)O \cdot bAl_2O_3$ （ここで  $M$  は Sr 及び Ca のうちの少なくとも1種の元素を表し、式中の  $a$ 、 $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $p$ 、 $q$  は  $a+3 \leq b \leq 4a+(3/2)$ 、 $(7/3)a-1 \leq b \leq (11/9)a+(17/3)$ 、 $0 < x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 < x+y \leq 0.4$ 、 $0.001 < (ap/x) \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.3$ 、 $0 \leq p+q \leq 0.3$ ）で表される蛍光体を上記と同じ目的で用いることが提案されている。

【0008】しかし、これらのアルミン酸塩蛍光体や燐酸塩蛍光体を用いた蛍光ランプよりも、より一層高演色、高効率でかつ発光色の経時劣化によるカラーシフトの少ない蛍光ランプの実現が望まれている。従来から高演色性蛍光ランプ用の青色発光蛍光体として用いられてきたアルミン酸塩蛍光体は発光効率も高く、これを蛍光ランプに用いた場合、平均演色評価数 (Ra) の比較的良好な蛍光ランプとなし得るが、特に、Mn を付活剤として含むアルミン酸塩蛍光体の場合、Mn の添加量を増すことにより、これを蛍光ランプに用いた場合、ランプの平均演色評価数 (Ra) を高めることは可能であるが、その場合、効率（白色光を発する時の光束）は低くなり好ましくない。それ故、アルミン酸塩蛍光体であっても、これを高演色性蛍光ランプ用の青色発光蛍光体として使用した場合、ランプの平均演色評価数 (Ra) 及び発光効率が共に高い蛍光体となり得るようなアルミン酸塩蛍光体の開発が望まれている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の  $Eu^{2+}$  付活、又は  $Eu^{2+}$  と  $Mn^{2+}$  共付活のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体において、上記欠点を解消し、

高演色、高効率でかつ蛍光ランプ点灯中の発光色の変化、及び発光効率の経時劣化の小さい蛍光体、並びに蛍光ランプを提供するしようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題の解決のために、蛍光ランプに使用されるアルカリ土類蛍光体の組成について更に詳細に検討した結果、アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の母体中のストロンチウム（Sr）の含有量が従来から使用されているアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体よりも多い組成領域の蛍光体を高演色性蛍光ランプ用の青色発光蛍光体として使用した場合、この蛍光体のMnの付活量を少なくしても、また、Mnを共付活しない場合でも、より高いRa値と発光効率を示すことが分かった。即ち、バリウム（Ba）及びマグネシウム（Mg）を含むEu<sup>2+</sup>付活のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体のバリウム（Ba）の1部をストロンチウム（Sr）によって所定量置換し、さらに必要に応じてマグネシウム（Mg）の1部をマンガン（Mn）によって所定量置換して、蛍光体を構成する（Ba+Sr+Eu）成分：（Mg+Mn）成分：Al成分の各元素の比を1：1：10として、これをEu<sup>2+</sup>で付活するか、又はEu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>とで共付活したアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体について、高効率の発光と経時劣化の小さい青色発光を呈することを見だし、これをYOX赤色発光蛍光体やLAP緑色発光蛍光体と共に限られた所定の比率で混合してなる混合蛍光体を蛍光膜として使用することにより、上記課題が解決することを見出し、下記構成を備えた本発明を完成させた。

【0011】(1) 一般式 Ba<sub>1-x-y</sub> Sr<sub>x</sub> Eu<sub>y</sub> Mg<sub>1-z</sub> Mn<sub>z</sub> Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表され、式中のx、y及びzがそれぞれ0.4≤x≤0.6、0.03≤y≤0.3及び0≤z≤0.04なる条件を満たす数で表されることを特徴とするアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

(2) 一般式 Ba<sub>1-x-y</sub> Sr<sub>x</sub> Eu<sub>y</sub> Mg<sub>1-z</sub> Mn<sub>z</sub> Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表され、式中のx、y及びzがそれぞれ0.4<x≤0.6、0.075≤y≤0.225及び0≤z≤0.0225なる条件を満たす数で表されることを特徴とするアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

【0012】(3) 前記(1)又は(2)記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体をガラス管内壁の蛍光体層として用いたことを特徴とする蛍光ランプ。

(4) 前記蛍光体層として、アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、YOX赤色発光蛍光体、及びLAP緑色発光蛍光体の混合比を1：0.5～2.5：0.3～3.0の範囲で含有する混合蛍光体を用いたことを特徴とする前記(3)記載の蛍光ランプ。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は、Ba、Sr、Mg、Al、Eu及びMnの各酸化物又は高温で容易にこれらの酸化物を生成する化

合物を化学量論的に組成式Ba<sub>1-x-y</sub> Sr<sub>x</sub> Eu<sub>y</sub> Mg<sub>1-z</sub> Mn<sub>z</sub> Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>（但し、式中のx、y及びzがそれぞれ0.4≤x≤0.6、0.03≤y≤0.3及び0≤z≤0.04なる条件を満たす数である）となる割合で混合し、耐熱容器に充填して還元性雰囲気中で1200～1700℃の温度で2～40時間かけて1回以上焼成することにより、Eu<sup>2+</sup>、又はEu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>で付活した本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を得られる。

10 【0014】本発明のEu<sup>2+</sup>付活もしくはEu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>とで共付活されたアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体（Ba<sub>1-x-y</sub> Sr<sub>x</sub> Eu<sub>y</sub> Mg<sub>1-z</sub> Mn<sub>z</sub> Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>）において、本発明の目的達成のためには、Baの一部を置換するSrの置換量（x）、Euの濃度（y）及びMnの濃度（z）の量範囲は、それぞれ0.4≤x≤0.6、0.03≤y≤0.3及び0≤z≤0.04にあるのが好ましいが、このx、y及びzがそれぞれ0.4<x≤0.6、0.075≤y≤0.225及び0≤z<0.025にある時、特に、得られる蛍光体の経時的な発光輝度並びに発光色の変化の、より少ない蛍光体得られるので好ましい。なお、蛍光体中のEuの濃度（y）は、これが増すと、蛍光ランプ製造時のベキング工程における熱による劣化が大きくなる傾向があるので、Euの濃度（y値）は0.3以下とするのが望ましい。

【0015】これらの蛍光体を蛍光ランプの発光組成物の青色発光成分蛍光体として使用した場合、従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用されているEu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>共付活バリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体を使用した場合より、高演色、高効率で、かつ経時劣化の少ない蛍光ランプを提供することが可能となる。

【0016】図1は本発明のEu<sup>2+</sup>付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体及び従来のEu<sup>2+</sup>付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体をそれぞれ253.7nmの紫外線で励起した時の発光スペクトルを例示するものであり、図1の曲線a及びbはそれぞれ本発明の蛍光体の1例である、Eu<sup>2+</sup>付活バリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体（Ba<sub>0.4</sub> Sr<sub>0.5</sub> Eu<sub>0.1</sub> Mg Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>）及び従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用されているEu<sup>2+</sup>付活バリウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体（Ba<sub>0.9</sub> Eu<sub>0.1</sub> Mg Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>）について示したものである。

【0017】図1の曲線a及びbの比較からわかるように、従来のバリウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体のバリウムの一部をストロンチウムで置換することによって（図1の曲線a）、従来のバリウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体（図1の曲線b）に比べてEu<sup>2+</sup>に起因する発光のピーク位置が、長波長側に移動するとともに、460～600nmの発光強度が大きくなる。

【0018】また、図2の曲線a及び曲線bは、それぞれ本発明の別のEu<sup>2+</sup>付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体である、Eu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>とで共付活したバリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体(Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.5</sub>Eu<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.998</sub>Mn<sub>0.012</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)及び従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用されている、Eu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>とで共付活したバリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体(Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.998</sub>Mn<sub>0.012</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)をそれぞれ253.7nmの紫外線で励起した時の発光スペクトルを例示するものである。

【0019】図2の曲線a及びbの比較からわかるように、従来のEu<sup>2+</sup>及びMn<sup>2+</sup>で共付活したバリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体(図2の曲線b)に比べ本発明のEu<sup>2+</sup>及びMn<sup>2+</sup>で共付活したバリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体(図2の曲線a)はSrによる置換の量を多くすることによってEu<sup>2+</sup>に起因する発光のピーク位置が長波長側に移動するとともに、Mn<sup>2+</sup>に起因する発光ピークの位置は変わらないものの、460~600nmの発光強度が大きくなるためにEu<sup>2+</sup>に起因する発光のピークに対する相対強度が高くなる。

【0020】このように、本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体はEu<sup>2+</sup>に起因する発光のピーク位置が長波長側に移動し、さらに460~600nmの発光強度が大きくなる。このことは本発明のEu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>共付活バリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体は、従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用されるEu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>共付活バリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩蛍光体より、MgのMnへの置換量が少なくても、あるいはこの置換量が0であっても、253.7nmの紫外線で励起した時の発光スペクトルにおいて515nmのMn<sup>2+</sup>に起因する発光ピークを含む460~600nmの発光の相対強度を同等にすることができることを意味する。

【0021】本発明のEu<sup>2+</sup>又はEu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>とで共付活されたアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は高輝度で、従来のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体に較べて特に熱による発光効率の低下を抑制し、経時的な発光色の\*

(実施例1)

BaCO <sub>3</sub>	0.4	mol
SrCO <sub>3</sub>	0.5	mol
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	mol
3MgCO <sub>3</sub> ・Mg(OH) <sub>2</sub>	0.245	mol
MnO <sub>2</sub>	0.02	mol
γタイプ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	mol
AlF <sub>3</sub> (フラックス)	0.010	mol

上記原料を十分に混合し、坩堝に充填し、さらに黒鉛の塊を原料の上に乗せ、蓋をして窒素と少量の水素との混合ガスを通気しながら最高温度1450℃で昇降温時間※50

\*変動を低減する等の特性改善がなされるが、その理由は、蛍光体母体結晶中のBaの一部をSrで置換することにより、結晶中におけるBa-O層内の酸素の位置が安定化したためと考えられる。

【0022】一方、本発明の蛍光ランプは上記の本発明のEu<sup>2+</sup>付活又はEu<sup>2+</sup>とMn<sup>2+</sup>とで共付活されたアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を青色発光蛍光体とし、これに例えば赤色発光のY<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(但し、xは0.02≤x≤0.1の条件を満たす数である)で示されるユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体(以下、「YOX蛍光体」という)と、緑色発光のLa<sub>1-y-z</sub>Ce<sub>y</sub>Tb<sub>z</sub>PO<sub>4</sub>(但し、y及びzはそれぞれ0.1≤y≤0.6及び0.1≤z≤0.3の条件を満たす数である)で示されるセリウム及びテルビウム共付活燐酸ランタン蛍光体(以下「LAP蛍光体」という)とを所定の量比で混合した混合蛍光体をバインダーとともに混合して蛍光体スラリーとし、これをガラス管の内壁に塗布した後、一般に知られている方法で蛍光ランプを製造することによって、高演色、高効率で、かつ劣化の少ない蛍光ランプを提供できる。本発明の蛍光ランプにおける青色発光蛍光体(アルミン酸塩蛍光体)と赤色発光蛍光体(YOX)と緑色発光蛍光体(LAP)との混合重量比は得られた蛍光ランプの所望の色温度によって異なるが、発光させた時、白色といえる範囲の発光を呈するためには、青色蛍光体：赤色蛍光体：緑色蛍光体の各混合重量比が、1：0.5~2.5：0.3~3.0の範囲にあれば良く、特に演色度を高めるには色温度が4000~8000K程度を想定して、3色蛍光体の混合量のバランスのとれた、1：0.7~2.0：0.3~3.0の範囲とすることが好ましい。

【0023】なお、本発明のアルカリ土類蛍光体はBaの一部をSrで置換するが、その時のSrの置換量(x)を増し、0.4≤x≤0.6の置換範囲とすることによって、この蛍光体を用いて蛍光ランプを製造する際、ベーキング工程における熱による劣化が小さくなるという効果も有し、高効率な蛍光ランプを提供することが可能となる。

【0024】

【実施例】

※を含めて24時間かけて焼成した。次いで、焼成粉を分散、洗浄、乾燥、篩分の処理を行い、実施例1のEu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>共付活のバリウム・ストロンチウム・マグ



ネシウムアルミン酸塩青色発光蛍光体 ( $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ) を得た。

【0025】このようにして得た実施例1の青色発光蛍光体を253.7nmの紫外線で励起した時の発光色は、発光波長ピークが460nmで、発光色度点が $x=0.143$ 、 $y=0.187$ の青色発光を示した。この青色蛍光体を空気雰囲気中で最高温度650℃で15分間熱処理し、その後室温まで冷却した後に253.7nmの紫外線で励起したところ、熱処理前に対する熱処理後の発光効率の比率（熱処理時の輝度維持率）は98.8%であり、ベーキング処理に対する耐熱履歴性が極めて良好であることが分かった。

(比較例1)

$\text{BaCO}_3$	0.6	mol
$\text{SrCO}_3$	0.3	mol
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0.05	mol
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$	0.245	mol
$\text{MnO}_2$	0.02	mol
$\gamma$ タイプ- $\text{Al}_2\text{O}_3$	5.0	mol
$\text{AlF}_3$ (フラックス)	0.010	mol

蛍光体原料として上記の原料を用いた以外は実施例1の青色発光蛍光体と同様にして比較例1の $\text{Eu}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ 共付活バリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩青色発光蛍光体 ( $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ) を得た。

【0028】このようにして得た比較例1の青色発光蛍光体を253.7nmの紫外線で励起した時の発光色は、発光波長ピークが450nmで、発光色度点が $x=0.144$ 、 $y=0.153$ の青色発光を示した。この蛍光体を実施例1と同様に熱処理した時の、熱処理前に対する熱処理後の発光効率の比率（熱処理時の輝度維持率）を求めたところ、85.5%であり、ベーキング処理に対する耐熱履歴性が悪かった。

【0029】さらにまた、この青色蛍光体を用いて実施例1と同様にして青色単色発光の蛍光ランプ (FL20S) を製造し、実施例1と同様にして1000時間点灯した後、蛍光体をランプの管壁から剥がし、253.7nmの紫外線で励起したときの発光色 ( $X'$ ,  $Y'$ ) は $x'=0.145$ 、 $y'=0.155$ であって、この蛍光体をランプとして使用する前後における蛍光体の発光色度点の差 ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) は $\Delta x=0.001$ 、 $\Delta y=0.002$ であった。

【0030】表1及び表2に実施例1及び比較例1の青色発光蛍光体の蛍光体組成、及び、前記蛍光体の発光色（発光ピーク波長、発光色度点①色 ( $x$ ,  $y$ )、熱処理前に対する熱処理後の発光効率の比率（熱処理時の輝度維持率）、この蛍光体をランプの蛍光膜として用いた蛍

\*【0026】次に、この青色蛍光体をガラスバルブ内面に塗布し、青色の単色発光の蛍光ランプ (FL20S) を製造し、これを1000時間点灯した後、蛍光体をランプの管壁から剥がし、253.7nmの紫外線で励起したときの発光色 ( $X'$ ,  $Y'$ ) は $x'=0.145$ 、 $y'=0.190$ であり、この蛍光体をランプの蛍光膜として使用する前後における蛍光体の発光色度点の差（使用による発光色度の差）は $\Delta x=0.002$ 、 $\Delta y=0.003$ と、使用前後における蛍光体の色度差が極めて小さな値であった。

【0027】

※光ランプを1000時間点灯使用した後、蛍光膜を剥離して回収した蛍光体の発光色度点② ( $x'$ ,  $y'$ )、及びランプの蛍光膜として使用する前後における蛍光体の発光色度の差 ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ )、即ち使用による発光色度の差 (②-①) をそれぞれ示した。

【0031】(実施例2~28) 実施例1の各蛍光体原料を表1及び表2に示した各組成となるように混合した以外は、実施例1の青色発光蛍光体と同様にして実施例2~28の $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 共付活のバリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩青色発光蛍光体を製造した。このようにして得た、実施例2~28の各青色発光蛍光体の組成、これらの蛍光体を253.7nmの紫外線で励起した時の発光色（発光ピーク波長、発光色度点① ( $x$ ,  $y$ )）、これらの蛍光体を実施例1と同様にして熱処理した時の、熱処理前に対する熱処理後の発光効率の比率（熱処理時の輝度維持率）、これらの各青色蛍光体を用いて実施例1と同様にして青色単色発光の蛍光ランプ (FL20S) をそれぞれ製造し、実施例1と同様にして1000時間点灯した後、蛍光体をランプの管壁から剥がし、253.7nmの紫外線で励起したときの蛍光体の発光色度②（使用後の発光色度点 ( $X'$ ,  $Y'$ )）、及び使用による蛍光体の発光色度の差 ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ )、即ち (②-①) をそれぞれ表1及び表2に示した。

【0032】

【表1】

No.	青 色 蛍 光 体 組 成	発 光 色		熱処理時の輝度維持率	使用後の発光色度(②)		使用による発光色度の差(②-①)	
		ピーク波長(nm)	発光色度点(①)		x'	y'	Δ x	Δ y
実施例 1	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143 0.187	98.8	0.145	0.190	0.002	0.003
実施例 2	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.176	96.1	0.147	0.179	0.002	0.003
実施例 3	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.161	95.8	0.146	0.163	0.001	0.002
実施例 4	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.144 0.145	95.5	0.145	0.147	0.001	0.002
実施例 5	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.97</sub> Mn <sub>0.03</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146 0.124	97.0	0.147	0.126	0.001	0.002
実施例 6	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.114	92.9	0.146	0.116	0.001	0.002
実施例 7	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.216	98.6	0.146	0.219	0.001	0.003
実施例 8	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.200	98.9	0.146	0.204	0.001	0.004
実施例 9	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143 0.186	98.9	0.145	0.189	0.002	0.003
実施例 10	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146 0.171	98.4	0.147	0.174	0.001	0.003
実施例 11	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.144 0.153	97.8	0.145	0.156	0.001	0.003
実施例 12	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143 0.138	99.0	0.145	0.141	0.002	0.003
実施例 13	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.97</sub> Mn <sub>0.03</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.143 0.118	96.9	0.144	0.121	0.001	0.003
実施例 14	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.104	95.5	0.146	0.106	0.001	0.002
実施例 15	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.144 0.202	97.9	0.146	0.206	0.002	0.004

【0033】

\* \* 【表2】

No.	青 色 螢 光 体 組 成	発 光 色		熱処理時の 輝度維持率	使用後の 発光色度 (②)		使用による 発光色度の差 (②-①)	
		ピーク 波長 (nm)	発光色度点(①) x y		x'	y'	Δ x	Δ y
実施例16	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.144 0.179	99.1	0.146	0.183	0.002	0.004
実施例17	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.144 0.165	98.5	0.145	0.168	0.001	0.003
実施例18	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.145 0.149	97.9	0.147	0.152	0.002	0.003
実施例19	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.145 0.134	97.2	0.146	0.136	0.001	0.002
実施例20	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.97</sub> Mn <sub>0.03</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	0.146 0.11	98.4	0.148	0.113	0.002	0.003
実施例21	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.145 0.102	96.9	0.147	0.104	0.002	0.002
比較例22	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.147 0.214	97.5	0.148	0.216	0.001	0.002
実施例23	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.147 0.203	98.2	0.148	0.205	0.001	0.002
実施例24	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	450	0.147 0.187	97.9	0.148	0.189	0.001	0.002
実施例25	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.148 0.172	97.8	0.149	0.174	0.001	0.002
実施例26	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.147 0.156	97.2	0.148	0.158	0.001	0.002
実施例27	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.97</sub> Mn <sub>0.03</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146 0.137	97.6	0.147	0.139	0.001	0.002
実施例28	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	460	0.146 0.128	97.1	0.147	0.13	0.001	0.002
比較例 1	Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	450	0.144 0.153	85.5	0.145	0.155	0.001	0.002

【0034】（実施例29）実施例1のEu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>共付活のバリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩青色発光蛍光体（Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.5</sub>Eu<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>）を30.6重量%と、組成式がY<sub>1.92</sub>E<sub>0.08</sub>O<sub>3</sub>であるYOX赤色発光蛍光体を37.2重量%、組成式がLa<sub>0.55</sub>Ce<sub>0.30</sub>Tb<sub>0.15</sub>PO<sub>4</sub>であるLAP緑色発光蛍光体を32.2重量%を、酢酸ブチルにニトロセルロースのラッカーと共に充分に混合して蛍光体スラリーを作製し、ガラス管に塗布して乾燥した後、通常の方法で実施例29の、色温度5000※50

※Kである3波長蛍光ランプ（FL20S）を製造した。このようにして得た蛍光ランプの初期特性は、下記の比較例2の蛍光ランプのランプ光束を100とした時の相対値で99.5であり、また、平均演色性指数Raは90.1であった（表3）。

【0035】（比較例2）比較のために、青色蛍光体として上記実施例1の青色蛍光体に代えて比較例1のEu<sup>2+</sup>及びMn<sup>2+</sup>共付活バリウム・ストロンチウム・マグネシウムアルミン酸塩青色発光蛍光体（Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>）を用い、各色蛍

光体の混合重量比を表3の通りとした以外は上記の実施例29の3波長蛍光ランプと同様にして比較例2の3波長蛍光ランプ(FL20S)を製造した。これら、実施例29及び比較例2の3波長蛍光ランプの点灯直後における光束の相対値及び平均演色性指数Raを表3に示した。

【0036】(実施例30～56)また、実施例2～28の各青色蛍光蛍光体、実施例29で用いたLAP緑色\*

\* 発光蛍光体及びYOX赤色発光蛍光体をそれぞれ表2に示した混合重量比で混合した混合蛍光体を用いた以外は、実施例29の蛍光ランプと同様にして実施例30～56の3波長蛍光ランプを製造した。得られた各蛍光ランプの点灯直後における光束の相対値、及び平均演色性指数Raを測定して表3に示した。

【0037】

【表3】

実施例 (比較例)	各色蛍光体とその混合比(重量%)			光 束 (相対値)	平均演色 指数 (Ra)
	実施例1の 青色蛍光体	Y O X 赤色蛍光体	L A P 緑色蛍光体		
実施例29	30.6	37.2	32.2	99.5	90.1
実施例30	29.3	36.9	33.8	100.4	90.4
実施例31	28.3	36.1	35.6	100.7	90.4
実施例32	27.3	35.2	37.5	101.0	89.9
実施例33	26.1	34.2	39.7	101.3	89.2
実施例34	26.0	33.5	40.5	101.0	88.7
実施例35	32.4	39.4	28.2	99.1	89.5
実施例36	31.1	37.8	31.1	100.0	89.6
実施例37	30.1	37.0	32.9	100.3	89.9
実施例38	28.9	36.1	35.0	100.9	89.9
実施例39	28.0	35.1	36.9	100.9	89.5
実施例40	26.9	34.4	38.7	101.4	89.2
実施例41	25.6	33.5	40.9	101.9	88.3
実施例42	24.7	32.9	42.4	102.0	87.6
実施例43	31.4	36.5	30.1	99.4	89.8
実施例44	30.0	36.9	33.1	99.8	89.7
実施例45	28.8	36.2	35.0	100.4	89.7
実施例46	27.9	35.3	36.8	100.6	89.4
実施例47	26.7	34.6	38.7	101.3	88.9
実施例48	25.7	33.4	40.9	101.2	87.8
実施例49	25.1	33.0	41.9	101.5	87.3
実施例50	32.6	39.0	28.4	99.0	89.7
実施例51	31.4	38.4	30.2	99.6	90.2
実施例52	30.4	37.4	32.2	100.0	90.6
実施例53	29.3	36.6	34.1	100.3	90.9
実施例54	28.0	35.8	36.2	100.9	90.7
実施例55	26.8	34.8	38.4	101.4	90.2
実施例56	26.4	34.3	39.3	101.3	89.8
比較例 2	26.6	35.6	37.8	100.0	88.6

【0038】表3から明らかなように、本発明の蛍光ランプ(実施例29～56)は、同じユーロビウム濃度の青色蛍光体を使用した比較例2の蛍光ランプと比較して、光束はほぼ同じで、平均演色性指数(Ra)が向上しており、演色性がより改善されたか、あるいは平均演色性指数(Ra)がほぼ同等で光束が向上しており発光効率が改善された。特に実施例30～34及び実施例36～40及び実施例45～47及び実施例52～56の蛍光ランプは比較例2の蛍光ランプと比較して、光束および平均演色性指数がともに向上しており、演色性および発光効率がともに改善された。

【0039】また、表中には例示していないが、実施例※50

※29～56の蛍光ランプは比較例2に比べて継続点灯による経時劣化も改善されていることが確認された。これらの中でも、特に実施例29～33及び実施例36～41及び実施例44～48及び実施例51～55の蛍光ランプ点灯中の経時劣化の改善の度合いは比較例2及び実施例34、実施例35、実施例42、実施例43、実施例49、実施例50、実施例56の蛍光ランプに比べて大であった。

【0040】(実施例57～84、比較例3)さらに実施例1～28及び比較例1の各青色発光蛍光体、Y O X赤色発光蛍光体並びにL A P緑色発光蛍光体をそれぞれ表4に記載した重量比で混合してなる混合蛍光体を蛍光

膜として用いる以外は実施例29の蛍光ランプと同様にして、実施例57～84及び比較例3の、色温度6500Kの3波長蛍光ランプ(FL20S)を製造した。このようにして得られた蛍光ランプについて、点灯直後の\*

\*初期光束(相対値)および平均演色指数(Ra)を測定した結果を表4に示した。

【0041】

【表4】

実施例 (比較例)	使用した蛍光体種とその混合比(重量%)						光束 (相対値)	平均演色 指数(Ra)
	青色蛍光体	赤色蛍光体	緑色蛍光体					
実施例57	実施例1	41.4	Y O X	32.6	L A P	26.0	99.3	90.2
実施例58	" 2	39.8	"	32.1	"	28.1	100.5	91.0
実施例59	" 3	38.4	"	31.0	"	30.6	101.0	91.8
実施例60	" 4	37.1	"	29.7	"	33.2	101.4	92.2
実施例61	" 5	35.5	"	28.3	"	36.2	101.8	81.5
実施例62	" 6	35.2	"	37.5	"	37.3	101.4	90.9
実施例63	" 7	43.7	"	35.6	"	20.7	96.8	86.5
実施例64	" 8	42.0	"	33.5	"	24.5	100.0	88.8
実施例65	" 9	40.7	"	32.4	"	26.9	100.3	90.1
実施例66	" 10	39.1	"	31.2	"	29.7	101.2	90.9
実施例67	" 11	37.9	"	29.7	"	32.4	101.2	91.5
実施例68	" 12	36.5	"	28.7	"	34.8	101.8	91.4
実施例69	" 13	34.8	"	27.6	"	37.6	102.5	90.5
実施例70	" 14	33.6	"	26.7	"	39.7	102.7	89.4
実施例71	" 15	42.4	"	34.4	"	23.2	99.2	88.1
実施例72	" 16	40.5	"	32.2	"	27.3	100.0	90.2
実施例73	" 17	39.1	"	31.2	"	29.7	100.6	90.9
実施例74	" 18	37.9	"	29.9	"	32.2	100.8	91.5
実施例75	" 19	36.3	"	29.0	"	34.7	101.7	91.2
実施例76	" 20	34.9	"	27.2	"	37.9	101.7	89.9
実施例77	" 21	34.2	"	26.7	"	39.1	102.1	89.1
実施例78	" 22	44.0	"	35.0	"	21.0	96.7	87.4
実施例79	" 23	42.5	"	34.2	"	23.3	99.6	88.9
実施例80	" 24	41.1	"	32.8	"	26.1	100.0	90.6
実施例81	" 25	39.7	"	31.7	"	28.6	100.5	91.8
実施例82	" 26	38.0	"	30.6	"	31.4	101.2	92.5
実施例83	" 27	36.4	"	29.3	"	34.3	101.9	92.6
実施例84	" 28	35.9	"	28.5	"	35.6	101.8	92.1
比較例2	比較例1	36.2	"	30.2	"	33.6	100.0	89.9

【0042】表4から明らかなように、本発明の蛍光ランプ(実施例57～84)は、同じユーロビウム濃度の青色蛍光体を使用した比較例3の蛍光ランプと比較して、光束はほぼ同じで、かつ平均演色性指数(Ra)が向上しており、演色性がより改善されたか、又は平均演色性指数(Ra)がほぼ同等のもので、光束が向上しており、発光効率が改善された。特に実施例58～62及び実施例65～69及び実施例72～76及び実施例80～84の蛍光ランプは、比較例3の蛍光ランプと比較して、光束及び平均演色性指数Raがともに向上し、演色性及び発光効率もともに改善された。

【0043】(実施例85、比較例4)実施例1と同様にして、実施例85の青色蛍光体(Ba<sub>0.3</sub> Sr<sub>0.5</sub> Eu<sub>0.2</sub> Mg<sub>0.98</sub> Mn<sub>0.02</sub> Al<sub>10</sub> O<sub>17</sub>)及び比較例4の青色蛍光体(Ba<sub>0.7</sub> Sr<sub>0.1</sub> Eu<sub>0.2</sub> Mg<sub>0.986</sub> Mn<sub>0.014</sub> Al<sub>10</sub> O<sub>17</sub>)を製造した。このようにして得た実

※施例85及び比較例4の青色蛍光体の組成、発光ピーク波長、及び発光色度D(x, y)を表5に示した。

【0044】次に、実施例85の青色蛍光体及び比較例4の青色蛍光体(前記蛍光体組成、発光ピーク波長及び発光色度点は表5に示した)を、Y O X赤色蛍光体及びL A P緑色蛍光体と、表6に示した混合割合で混合して混合蛍光体を調製し、実施例29と同様にして実施例85及び比較例4の蛍光体について、色温度5000K、FL20Sの3波長域発光形蛍光ランプを作製した。得られた各蛍光ランプについて、蛍光膜として用いた各色蛍光体の混合割合(重量%)、得られた蛍光ランプの初期光束(相対値)及び平均演色指数(Ra)を測定し、結果を表6に示した。

【0045】

【表5】

15

16

No.	青 色 発 光 螢 光 体					螢 光 色 度 点	
	螢 光 体 組 成				ピーク 波長 (nm)	螢 光 色 度 点	
						x	y
実施例57	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Al <sub>1.0</sub> O <sub>1.7</sub>				460	0.142	0.222
比較例 3	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Al <sub>1.0</sub> O <sub>1.7</sub>				455	0.142	0.169

【0046】

\* \* 【表6】

No.	螢 光 ラ ン プ				初期光束 (相対値)	平均演色 係数 (R <sub>a</sub> )
	螢光体種と混合比 (重量%)					
	青色螢光体	赤色螢光体	緑色螢光体			
実施例 57	実施例 57 螢光体 32.2	Y O X 39.4	L A P 28.4	100.3	92.1	
比較例 3	比較例 4 螢光体 28.0	Y O X 35.9	L A P 36.1	100.0	89.1	

【0047】表6から明らかなように、実施例85の本発明の蛍光ランプは、同じユーロピウム濃度の青色螢光体を使用した、比較例4の蛍光ランプと比較して、光束は高くかつ平均演色性指数(R<sub>a</sub>)が向上しており、演色性および発光効率がともに改善された。

【0048】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、従来のEu及びMn共付のアルカリ土類アルミン酸塩螢光体に較べて253.7nmの紫外線で励起した時の発光スペクトルにおいてユーロピウムに起因する発光のピーク位置が長波長側に移動し、さらに460~600nmの発光強度が大きくなるもので、特に3波長蛍光ランプの青色発光成分の螢光体として使用した場合※

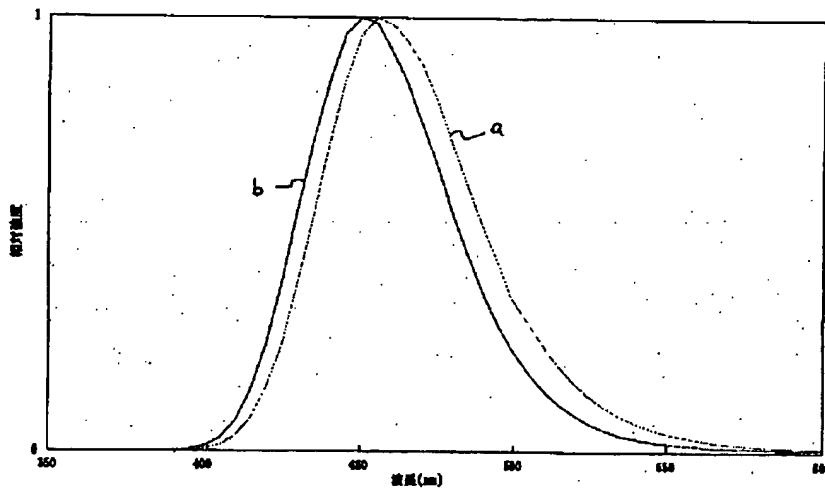
※合、高演色、高効率でかつランプ点灯中の発光色の変化および経時劣化の少ない3波長域発光形蛍光ランプを提供できるようになった。

【図面の簡単な説明】

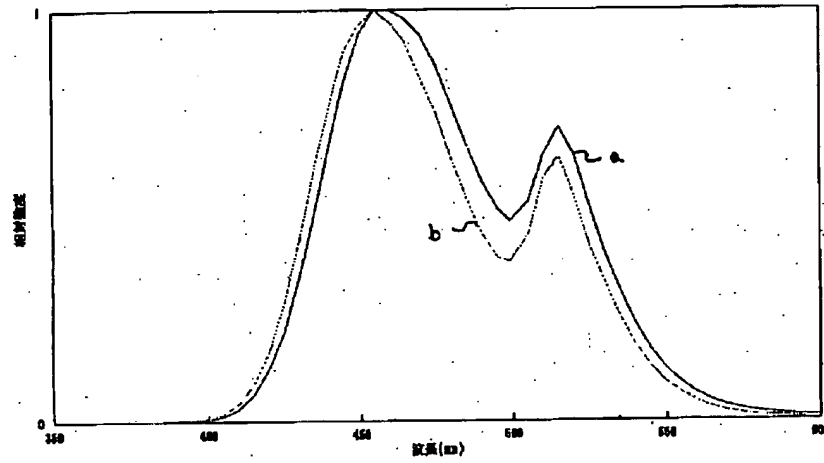
【図1】本発明の一組成のアルカリ土類アルミン酸塩螢光体並びに従来のアルカリ土類アルミン酸塩螢光体を253.7nmの紫外線で励起した時の発光スペクトルを示した図である。

【図2】本発明の別の組成のアルカリ土類アルミン酸塩螢光体並びに従来のアルカリ土類アルミン酸塩螢光体を253.7nmの紫外線で励起した時の光スペクトルを示した図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA07 XA08 XA12 XA13 XA38  
XA56 YA25 YA63  
5C043 AA01 AA02 AA03 AA05 CC08  
DD28 EA19 EB04 EC20